CARBON

inian SSR)

onic steel 10, . These steels ature range of

es depending erature range ge of approxitics and a deDopovidi Akademii Nauk Ukrainskoi RSR, 6, 787-790 (1963)

XIMIS

А. А. ПОНОМАРЕНКО

ПРЯМЕ ЗАМІЩЕННЯ НІТРОГРУПИ В АРОМАТИЧНИХ НІТРОСПОЛУКАХ ХЛОРОМ З ДОПОМОГОЮ ХЛОРВМІЩУЮЧИХ СПОЛУК ВУГЛЕЦЮ

(Представив академік АН УРСР А. І. Кіпріаков)

Вивчалася реакція ароматичних нітросполук із хлорвміщуючими сполуками вуглецю, які є представниками хлорвуглеців — C_2Cl_6 , хлорнітровуглеців — CCl_3NO_2 , поліхлорвуглеводнів — $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 — CH_2Cl , $C_6H_5CCl_3$ M- C_6H_4 (CCl_3) $_2$, хлорангідридів кислот — $COCl_2$ та COCl—COCl в запаяних скляних трубках при температурі вище 180° .

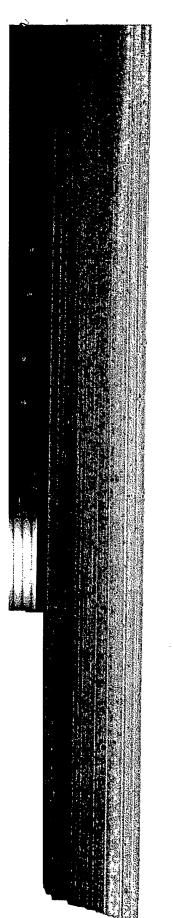
Нітробензол, o- і m-динітробензоли, 1, 3, 5-тринітробензол, o- і n- хлор нітробензоли, 2,5-дихлорнітробензол, пікрилхлорид, m- і n-бромнітробензоли, 2,5-динітрохлорбензол, m-нітробензолсульфохлорид, α -нітронафталін, 1,5- і 1,8-динітронафталіни, 4,4'-динітродифеніл, 1,5-динітроантрахінон. 3-нітрофталевий ангідрид, 3- і 4- нітрофталеві кислоти, 3- і 4-нітрофталеві іміди, N-(2-нітрофеніл)-фталімід при взаємодії з C_2Cl_6 в інтервалі температури 220— 310° дають відповідні хлорсполуки. При цьому одержується деяка кількість поліхлоридів. Бром і сульфохлоридна групатакож заміщуються на хлор. Якщо в снолуках поряд з нітрогрупою є замісники — CH_3 , CH_2 ,Cl, OH, NH_2 , $NHCOC_6H_5$,— то реагуючі речовини звуглюються.

В продуктах реакції C_2Cl_6 з нітросполуками, що відбувається із заміщенням нітрогрупи хлором, знайдено хлорароматичні сполуки, NO_2 , NO, $COCl_2$, CO, CO_2 , NOCl. В помітній кількості NOCl з'являється в продукті реакції тільки наприкінці процесу заміщення нітрогрупи хлором. Тому, як і у випадку CCl_4 [1], за реакцією C_2Cl_6 з нітробензолом можна слідкувати за допомогою термофотометра.

За допомогою термофотометра вивчалася реакція C_2Cl_8 з нітробензолом залежно від температури, кількості речовин, які взято на 1 мл об'єму трубки, та співвідношення реагуючих речовин. Реакція переводилась в трубках об'ємом близько 7 мл. Знайдено, що мінімуму термофотометричних кривих (рис. 1) відповідає перетворення в хлорсполуку близько 98% нітробензолу. За своїм виглядом термофотометричні криві для C_2Cl_6 аналогічні відповідним для C_1Cl_6 [1].

На рис. 1 показана залежність швидкості реакції від температури. Речовини взято в реакцію з такого розрахунку: на 1 мл об'єму трубки 0,031 г нітробензолу і 0,060 г C_2Cl_6 . Знайдено, що температурний коефіцієнт для інтервалу температури 270—280° та 280—290° становить відповідно 1,46 та 1,44. З рис. 2 видно велику залежність швидкості реакції від кількості речовин, які взято на 1 мл об'єму трубки. В трубку І нітробензолу і C_2Cl_6 взято з розрахунку 0,031 г та 0,060 г, а в трубки 2 і 3 в два і чотири рази меншій кількості. В першій спробі мінімум вбирання світла досягнуто на десятій хвилині реакції, у другій — на двадцять четвертій, а у третій — не досягнуто навіть після 57 хвилин нагрівання. З рис. 3

787



 C_2Cl_6 1 : 1 до 1 : $\frac{1}{6}$ швидкість реакції зменшується. При співвідношенні 1 : $\frac{1}{6}$ спостерігається «стрибок», який вказує на те, що NO_2 , що утворилася під час реакції, реагує переважно з C_2Cl_6 і при зникненні останнього

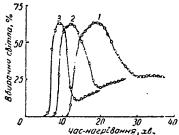


Рис. 1. Термофотометричні криві залежності швидкості реакції нітробензолу з C_2Cl_6 в молярному співвідношенні l:l від температури: $l-270^\circ$: $2-280^\circ$: $3-290^\circ$.

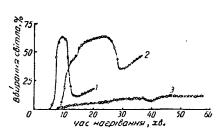


Рис. 2. Термофотометричні криві залежності швидкості реакції C_2Cl_6 з нітробензолом від кількості речовин, що взято на 1 мл об'єму трубки. Температура реакції 290°.

швидко нагромаджується в системі. В цьому випадку в продукті реакції залишається трохи нітробензолу.

Із заміщенням нітрогрупи хлором відбувається реакція СНСІ $_3$, С $_6$ Н $_5$ ССІ $_3$, м-С $_6$ Н $_4$ (ССІ $_3$) $_2$ приблизно з тими ж нітросполуками, що і у випадку

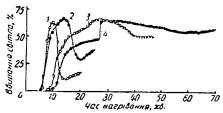


Рис. 3. Термофотометричні криві залежності швидкості реакції нітробензолу з C_2Cl_6 від їх молярного співвідношення. Температура реакції 290°: $I-1:1;\ 2-1:1/_6;\ 3-1:1/_6;\ 4-1:1/_6$.

С₂Cl₆. Механізм утворення хлору також аналогічний — обмін хлору в агенті хлорування на кисень. Враховуючи дані, які одержано для ССl₄ (1), можна зробити висновок, що заміщувати нітрогрупу хлором можна з допомогою тих сполук вуглецю, які містять хлор, і, реагуючи з NO₂, дають в решті вільний хлор;

$$CCl_4 + NO_2 \rightarrow CO + NO + 2Cl_2$$
 (1)

$$CHCl_3 + NO_2 \rightarrow CO + NO + HCl + Cl_2$$

pc

сл С_в

Tel

ap

NI.

of ·

$$CCl_3 - CCl_3 + NO_2 \rightarrow NO + Cl_2 + COCl - CCl_3 COCl - CCl_3 \rightarrow CO + CCl_4$$
 (2)

При дії CH_2Cl_2 та CH_2Cl — CH_2Cl на n-хлорнітробензол реакція заміщення нітрогрупи хлором практично не відбувається навіть при температурі 270— 300° . Це пояснюється тим, що в цьому випадку не утворюється вільний хлор.

При дії $COCl_2$, COCl - COCl, $CCl_3 - NO_2$ на n-хлорнітробензол і ряд інших нітросполук, стійких щодо оксидації, відбувається реакція заміщення нітрогрупи хлором. Хлор утворюється внаслідок дисоціації цих сполук:

$$COCI - COCI \rightarrow CO + COCI_2$$
 (3)

$$CCl_3 - NO_2 \rightarrow COCl_2 + NOCl$$
 (4)

$$2NOCI \stackrel{>}{\sim} 2NO + Cl_2$$
 Ta $NOCI \stackrel{>}{\sim} NO + CI$. (5)

Заміщувати нітрогрупу хлором очевидно можна також за допомогою багатьох інших сполук вуглецю, які при нагріванні дисоціюють з утворенням вільного хлору або які при взаємодії в еквімолекулярному відношенні з NO_2 дають вільний хлор. Нижче наведено деякі експериментальні дані. Об'єм трубок приблизно 7 мл.

788

з спітросензолу і зи співвіднощенні NO₂, що утвориненні останнього

Andrew State of the State of th

чині криві зазкції C_2Cl_6 з кості речовин, б'єму трубки. ції 290° .

продукті реакції

а СНСІ₃, С₆Н₅ССІ₃, що і у випадку юрення хлору та-обмін хлору в на кисень. Врасобити висновок, трогрупу хлором тих сполук вуглор, і, реагуючи ті вільний хлор;

 $-NO + 2Cl_2 \qquad (1)$

- NO + HCI + Cl₂

 $_3 \rightarrow CO + CCl_4$ (2)

навіть при темпенадку не утворю-

нітробензол і ряд реакція заміщенціації цих сполук:

(3)

(4)

11. (5)

ож за допомогою ціюють з утворенгрному відношенні риментальні дані. суси одоо в о-интрофталевого ангідриду і од474 в Суси (1:1) нагрівалися при 270—280° на протязі 20 хв. Продукт кип'ятився з водою 15 хв., екстрагувався ефіром, ефір відгонявся і залишок перегонявся. Одержано 0,303 в (85%) 3-хлорфталевого ангідриду з т. пл. 124-5°.

0,303 ε (85%) 3-хлорфталевого ангідриду з т. пл. 124—5°. СНСІ $_3$ 0,218 ε нітробензолу і 0,212 ε СНСІ $_3$ (1 : 1) нагрівались при 270—300° на протязі 40 хв. Одержано 0,123 ε (62%) хлорбензолу з n_D^{10} 1, 5252.

 $C_6H_5CCl_3$ 0,300 г 3-нітрофталевого ангідриду і 0,320 г $C_6H_5CCl_3$ (1 : 1) нагрівалися при 280° протягом 20 хв. До рідкого продукту додавалося 0,5 мл CCl_4 . Випали кристали 3-хлорфталевого ангідриду в кількості 0,207 г (73%) з т. пл. 124°.

 CCI_3NO_2 . 0,204 г n-хлорнітробензолу і 0,213 г CCI_3NO_2 (1 : 1) нагрівали при 240—260° на протязі 20 хв. При перекристалізації продукту з розведеного спирту одержано 0,143 г (75%) n-дихлорбензолу з т. пл. 53°.

 $COCl_2$ 0,220 г n-хлорнітробензолу і 0,140 г $COCl_2$ (1 : 1) нагрівалися при 230—240° на протязі 20 хв. Одержано 0,179 г (87%) n-хлорнітробензолу з т. пл. 52,5—53°.

СОСІ — СОСІ. 0,300 г n-хлорнітробензолу і 0,274 г СОСІ — СОСІ (\sim 1:1) нагрівалися при 250—260° на протязі 25 хв. Одержано 0,240 г (86%) n-дихлорбензолу з т. пл. 52,5—53°.

ЛІТЕРАТУРА

1. А. А. Пономаренко, ДАН СССР, 136, 624 (1961). 2. І. Воевекел, R, 29, 112 (1910). 3. Н. Staudinger, E. Anthes, B., 46, 1435 (1913). 4. J. Gardner, F. Fox, J. Chem., Soc., 115, 1188 (1919). 5. P. Ashmore, M. Spencer, Trans. Faraday Soc., 55, 1868 (1959).

Львівський торгово-скономічний інститут

Надійшло до редакції 28. XII 1962 р.

А. А. ПОНОМАРЕНКО

ПРЯМОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ НИТРОГРУППЫ В АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ ХЛОРОМ С ПОМОЩЬЮ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИИ УГЛЕРОДА

(Представлено академиком АН УССР А. И. Киприановым)

Резюме

Изучалась реакция ароматических нитросоединений с хлорсодержащими соединениями углерода, являющимися представителями хлоруглеродов, нитрохлоруглеродов, полихлоруглеводородов, хлорангидридов кислот — C_2Cl_6 , CCl_3NO_2 . $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CH_2Cl — CH_2Cl , $C_6H_5CCl_3$, м- $C_6H_4(CCl_3)_2$, $COCl_2$, COCl — COCl в запаянных стеклянных трубках при температуре выше 180° . Установлено, что при действии этих хлорсоединений, за исключением CH_2Cl_2 , CH_2Cl — CH_2Cl , на стойкие к окислению ароматические нитросоединения протекает реакция прямого замещения нитрогруппы хлором. Рассмотрены химические процессы, протекающие при взаимодействии нитросоединений и хлоросоединений.

A. A. PONOMARENKO

DIRECT REPLACING OF THE NITROGROUP IN AROMATIC NITROCOMPOUNDS BY CHLORINE WITH THE HELP OF CHLORINE COMPOUNDS OF CARBON

(Presented by A. I. Kiprianov, Member Academy of Sciences. Ukrainian SSR)

Summary

The reaction of aromatic nitrocompounds with chlorine compounds of carbon which are specimens of chlorinecarbons, nitrochlorinecarbons,

7-1088

789

м: ф:

AF TF

7*

CHCl₃. CH₂Cl₂, CH₂Cl — CH₃Cl, C₆H₅CCl₃, m-C₆H₄ (CCl₃)₂. COCl₂, COCl — COCl in soldered glass tubes at temperatures above 180° was investigated. It was found, that under the effect of these chlorine compounds, with the exception of CH₂Cl₂, CH₂Cl — CH₂Cl, on oxidation-resistant aromatic nitrocompounds, the reaction of replacing the nitrogroup by chlorine takes place. The chemical processes proceeding under the interaction of nitrocompounds and chlorine compounds are examined.

В. М. ХЛЄБНІКОВА І В. П. МОРОЗОВ

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ СПЕКТРОСКОПІЧНИХ МАС ДЛЯ РОЗРАХУНКУ СИЛОВИХ СТАЛИХ ПІРАМІДАЛЬНИХ ГІДРИДІВ

(Представив акидемік АН УРСР О. І. Бродський)

В цій статті наведені результати обчислень динамічних коефіцієнтів молекул типу $RH_3(R = N, P, As, Sb)$, потенціальна функція яких може бути подана у вигляді

$$2V = k_q \sum q_i^2 + h \sum q_i q_j + 2ar \sum q_i \alpha_{ij} + br \sum q_i \alpha_{jk} + \frac{1}{2} k_{\alpha} r^2 \sum \alpha_{ij}^2 + lr^2 \sum \alpha_{ij} \alpha_{jk}, \quad (i, j, k = 1, 2, 3; \ i \neq j \neq k),$$
 (1)

де q_i — зміна довжин валентних зв'язків R — H, рівноважне значення яких дорівнює r; αij — зміна кутів H — R — H; k_q , k_α , a, b, h, l — шукані неприведені силові коефіцієнти. Врахування ангармонічності коливань провадилось методом спектроскопічних мас.

Системи рівнянь, застосовані для визначення приведених силових сталих v_i , були одержані із вікових рівнянь [1] для пірамідальних молекул $X\mathcal{Y}_3$: для симетрії A_1

$$\overline{B}_{1}v_{1} + 2B_{2}v_{2} + \overline{B}_{3}v_{3} = \lambda_{1} + \lambda_{2},$$

$$\overline{B}_{1}v_{1} + 2B_{2}v_{2} + \overline{B}_{3}v_{3} = \lambda_{1} + \lambda_{2},$$

$$(y_{1}v_{3} - v_{2}^{2}) = \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda_{1}\lambda_{2}}{\overline{B}_{1}\overline{B}_{3} - \overline{B}_{2}^{2}} + \frac{\lambda_{1}'\lambda_{2}'}{\overline{B}'\overline{B}_{3} - B_{2}^{2}} \right]$$
(2)

і симетрії Е

$$\overline{B}_4 v_4 + 2B_5 v_5 + \overline{B}_6 v_6 = \lambda_3 + \lambda_4,$$

$$\bar{B}_{4}\dot{v}_{4} + 2B_{5}\dot{v}_{5} + \bar{B}_{6}\dot{v}_{6} = \lambda_{3} + \lambda_{4}$$

$$(v_4 v_6 - v_5^2) = \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda_3 \lambda_4}{\overline{B}_4 \overline{B}_6 - B_5^2} + \frac{\lambda_3 \lambda_4}{\overline{B}_4 \overline{B}_6 - B_5^2} \right]$$
(3)

Тут λ_i та λ_i' — квадрати фундаментальних частот молекул RH_3 та RD_3 , відповідно; $\bar{B_i}$ та $\bar{B_i'}$ — приведені кінематичні коефіцієнти, в які вводиться спектроскопічна маса водню і дейтерію.